

#4
6
7-02-0

jc525 U.S. PTO
09/526127
03/15/00

LAW OFFICES
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC

2100 PENNSYLVANIA AVENUE, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20037-3202
TELEPHONE (202) 293-7060
FACSIMILE (202) 293-7860

CALIFORNIA OFFICE

1010 EL CAMINO REAL
MENLO PARK, CA 94025
TELEPHONE (650) 325-5800
FACSIMILE (650) 325-6606

BOX: PATENT APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

March 15, 2000

JAPAN OFFICE

TOEI NISHI SHIMBASHI BLDG. 4F
13-5 NISHI SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105, JAPAN
TELEPHONE (03) 3503-3760
FACSIMILE (03) 3503-3756

Re: Application of Yoshihisa Usami, Michihiro SHIBATA and Noboru KOMORI
RECORDABLE DIGITAL VIDEO DISC
Our Reference: Q58292

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including the specification, claims, one (1) sheet of drawing and one (1) priority document. The requisite U.S. Government Filing Fee, executed Declaration and Power of Attorney and Assignment will be submitted at a later date.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total Claims	20 - 20 =	0 x \$18 =	\$ 000.00
Independent Claims	3 - 3 =	0 x \$78 =	\$ 000.00
Base Filing Fee	(\$690.00)		\$ 690.00
Multiple Dep. Claim Fee	(\$260.00)		\$ 000.00
TOTAL FILING FEE			\$ 690.00

Priority is claimed from:

Japanese Patent Application

11-068588

Filing Date

March 15, 1999

Respectfully submitted,
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS
Attorneys for Applicant(s)

By: 

Waddell A. Biggart
Reg. No. 24,861

WAB:alb



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 3 月 1 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 6 8 5 8 8 号

出 願 人

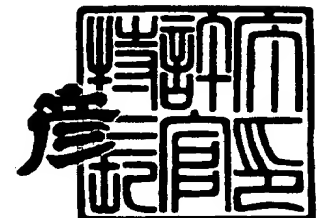
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2 0 0 0 年 1 月 2 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 0 0 6 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 825797

【提出日】 平成11年 3月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 光情報記録媒体

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宇佐美 由久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 柴田 路宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小森 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055435

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する DVD-R 型の光情報記録媒体において、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの 40%～90% の範囲内にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する二枚の積層体、もしくは螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する積層体と上記円盤状基板と略等しい形状の円盤状保護板とを、それぞれ記録層側が内側となるように接着剤層を介して貼り合わされてなる DVD-R 型の光情報記録媒体において、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの 40%～90% の範囲内にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 3】 色素記録層のプレグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの 40%～75% の範囲内にある請求項 1 または 2 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】 色素記録層のプレグループ内の厚みが 55～95 nm の範囲にある請求項 1 乃至 3 の内のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 反射層の上に更に保護層が設けられている請求項 1 乃至 4 の内のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザ光により情報の記録と読み取りが可能なDVD-R型の光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

レーザ光による一回限りの情報の記録が可能とされている追記型光情報記録媒体（所謂CD-R型の光ディスク）が実用化されている。CD-R型の光ディスクは、一般に円盤状基板上に色素からなる記録層及び金属からなる反射層をこの順に設け、更に樹脂からなる保護層が塗布により反射層上にこれを覆うように設けられた構造を有している。

【0003】

CD-R型の光ディスクは、昨今の大きな記録容量の要望に対しては充分対応できない。このため、より大きな記録容量を有する光情報記録媒体が求められており、例えば、CD-R型の光ディスクより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うことができる光ディスクとして、追記型DVD（デジタル・ビデオ・ディスク：DVD-R）が提案されている（例えば、「日経ニューメディア」別冊「DVD」、1995年発行）。この文献には、DVD-R型の光ディスクとして、照射されるレーザ光のトラッキングのための案内溝（プレグループ）がCD-R型の光ディスクに比べて半分以下（ $0.74 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ）と狭く形成された透明な円盤状基板上に、有機色素からなる記録層、そして通常は記録層の上に更に反射層および保護層を設けてなる二枚の積層体を、それぞれの該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造のものが記載されている。上記文献には、二枚で構成される積層体のうち、その一枚を円盤状保護板に代えて、一方の基板のみに記録層、反射層及び保護層を順に設けた構成のDVD-R型の光ディスクの開示もある。

【0004】

DVD-Rへの情報の書き込み（記録）及び読み取り（再生）は、可視レーザ光（通常は $600 \sim 700 \text{ nm}$ の波長の範囲のレーザ光）を照射することにより行なわれる。即ち、上記のレーザ光を光ディスクに照射すると、色素記録層の照

射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的に変化（例えば、ピットなどの生成）し、その光学的特性が変化することにより情報の記録が行われる。一方、情報の読み取りも通常は、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を光ディスクに照射することにより行われ、色素記録層の光学的特性が変化した部位（ピットなどの生成による記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより実施される。

【0005】

従来のCD-R型の光ディスクにおいては、高い反射率で良好な変調度を与え、又高い感度を得られるようにするには、色素記録層の層厚を比較的厚めに設定することが有効であるとされている。例えば、特開平2-232832号公報には、色素記録層の層厚を、光ディスクの反射率曲線（色素記録層の光路長に対して反射率をプロットしたグラフ）において、複数の極大値のそれぞれに対応する光路長の±10%の範囲内の光路長となる厚み、特に薄い層厚側に最初に現れる極大値（極大値の最大のもの）に対応する光路長の±10%の範囲内の光路長となる厚みに設定することが有効であるとの開示がある。そして具体的に反射率の極大値の最大のものに対応する光路長となる厚みが130nmである色素記録層の厚みを有するCD-Rの例が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、CD-R型の光ディスクに比べて高密度記録に対応したDVD-R型の光ディスクについてその性能を検討した。その検討によると、高い反射率で良好な変調度を与えるには、前記公報に記載されているように色素記録層の層厚を比較的厚めに設定することが有効な手段と考えられるが、ジッター値については尚満足した値が得られにくいことが判明した。ジッター値の上昇は、生成するピットの形状が記録信号に対して忠実に生成されにくくなることを意味し、その結果、エラーが発生し易くなり、信頼性を低下させる原因になる。このため、ジッター値を低く抑えることが高密度記録に対応したDVD-R型の光ディスクでは特に必要であることがわかった。従って、本発明の目的は、比較的高い反射率を維持したまま、ジッター値を低下させてエラーの発生が少ないDVD-R型

の光情報記録媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者の研究によって、色素記録層のグループ内の厚みを、光ディスクの反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値（極小値の中で最大のもの）に対応する光路長となる厚みを基準にしてそれより更に薄い層厚側の特定の範囲内の厚さに調整することでジッター値を低い値に抑制できることが見出された。即ち、本発明で規定する層厚の範囲は、従来のCD-Rにおいて一般的な色素記録層の層厚に比べて薄い層厚の範囲となるが、反射率や感度には余り影響を与えない範囲である。従って反射率や感度の低下を余り伴うことなくジッター値をより低い値に抑えることが可能である。このようにジッター値を低い値に抑制できる理由は明らかではないが、薄い層厚とすることで従来のような厚い層厚の場合に比べて色素記録層のプレグループ内で発生した熱がこもりにくくなり、従ってレーザ光による記録信号に対応したシャープなピットの形成が可能になるためと推定される。

【0008】

本発明は、螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有するDVD-R型の光情報記録媒体において、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%～90%の範囲内にあることを特徴とする光情報記録媒体にある。

【0009】

また本発明は、螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する二枚の積層体、もしくは螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する積層体と上記円盤状基板と略等しい形状の円盤状保護板とを、それぞれ記録層側が内側となるように接着剤層を介して貼り合わされてな

るDVD-R型の光情報記録媒体において、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%~90%の範囲内にあることを特徴とする光情報記録媒体にもある。

【0010】

本発明のDVD-R型の光情報記録媒体は以下の態様であることが好ましい。

(1) プレグループ内の色素記録層の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%~75% (更に好ましくは、45%~70%、特に好ましくは、50%~70%) の範囲内にある光情報記録媒体。

(2) プレグループ内の色素記録層の厚みが、55~95nm (更に好ましくは、60~95nm、特に好ましくは、65~93nm) の範囲にある光情報記録媒体。

(3) 記録及び再生用のレーザ光の波長が、600~700nm (好ましくは620~680nm、更に好ましくは、630~660nm) の範囲にある光情報記録媒体。

(4) プレグループの深さが、50~250nm (更に好ましくは、80~220nm、特に好ましくは、100~200nm) の範囲にある光情報記録媒体。

(5) プレグループの幅 (半値幅) が、100~450nm (更に好ましくは、150~400nm、特に好ましくは、200~350nm) の範囲にある光情報記録媒体。

【0011】

(6) トラックピッチが0.2~1.0 μ mの螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側の表面に、本発明で規定する厚みに調整された色素記録層、及びこの上に反射層が設けられてなる二枚の積層体を、それぞれの色素記録層が内側となるように接合してなるDVD-R型の光情報記録媒体。

(7) トラックピッチが0.2~1.0 μ mの螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側の表面に、本発明で規定す

る厚みに調整された色素記録層、及びこの上に反射層が設けられてなる積層体と、該円盤状基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを記録層が内側となるように接合してなるDVD-R型の光情報記録媒体。

(8) 反射層の上に更に保護層が設けられている光情報記録媒体。

(9) 色素記録層がカルボシアニン系色素で形成されている光情報記録媒体。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のDVD-R型の光情報記録媒体（以下、単にDVD-Rと称する場合がある）は、螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板の上に、レーザー光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有する。そして、本発明では、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%～90%の範囲内にあることを特徴とするものである。上記光情報記録媒体の反射層の上には、更に保護層が設けられていることが好ましい。

【0013】

本発明のDVD-Rの製造法を以下に説明する。

本発明のDVD-Rは、CD-Rに比べてより狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用い、かつ本発明で規定する特定の範囲内となるように調整した厚みで色素記録層を設けること以外は基本的に従来のCD-Rの製造に用いられる材料を使用して製造することができる。即ち、DVD-Rは、基板の上に、本発明で特徴とする色素記録層、及び反射層、そして所望により保護層を順に形成した積層体を二枚作成し、該記録層を内側にしてこれらを接着剤等により接合することにより、あるいはまた、該積層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを同様にして接着剤等により接合することにより、製造することができる。以下に詳述する。

【0014】

基板（保護基板も含む）は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガ

ラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。基板は、その直径が $120 \pm 3 \text{ mm}$ で厚みが $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ 、あるいはその直径が $80 \pm 3 \text{ mm}$ で厚みが $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ のものが一般に用いられる。

【0015】

色素記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の変質防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法を利用して基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に $0.005 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0016】

基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表す凹凸（プレグループ）が螺旋状に形成されている。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に前記のトラックピッチで形成することが好ましい。また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料

としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうち少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、更にこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は、一般に $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0017】

プレグループのトラックピッチは、 $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$ （更に好ましくは、 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ）の範囲にあることが好ましい。プレグループの深さは $50 \sim 250 \text{nm}$ （更に好ましくは、 $80 \sim 220 \text{nm}$ 、特に好ましくは、 $100 \sim 200 \text{nm}$ ）の範囲にあることが好ましく、またプレグループの幅（半値幅）は、 $100 \sim 450 \text{nm}$ （更に好ましくは、 $150 \sim 400 \text{nm}$ 、特に好ましくは、 $200 \sim 350 \text{nm}$ ）の範囲にあることが好ましい。またプレグループの深さを $150 \sim 200 \text{nm}$ の範囲にすることにより反射率を殆ど低下させることなく感度を向上させることができ、特に好ましい。従ってこのような光ディスクは、高い感度を有することから低いレーザパワーでも記録が可能となり、これにより安価な半導体レーザの使用が可能となる、あるいは半導体レーザの使用寿命を延ばすことができる。

【0018】

基板上（又は下塗層）のプレグループが形成されている表面上には、色素記録層が設けられる。色素は、特に制限はないが、前記短波長のレーザ光の波長に対し、高い吸収特性を示す色素を選択して使用することが好ましい。色素は従来から光情報記録媒体に使用されていたものを利用することができる。このような色素の例としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、イミダゾキノキサリン系色素、ピリリウム系・チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノン系色素、アン

トラキノン系色素、インドフェノール系色素、メロシアニン系色素、オキシノール系色素、ナフトアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジアンモニウム系色素及びニトロソ化合物を挙げることができる。これらの色素のうちでは、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、オキシノール系色素及びイミダゾキノキサリン系色素が好ましい。特に好ましいものは、シアニン系色素（中でもカルボシアニン系色素）である。

【0019】

色素記録層の形成は、色素、所望により退色防止剤及び結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板のプレグループが形成されているその表面に塗布して塗膜を形成した後乾燥することにより行うことができる。色素記録層形成用の塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上を組み合わせる用いることができる。塗布液中には更に酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、及び潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0020】

退色防止剤の代表的な例としては、ニトロソ化合物、金属錯体、ジアンモニウム塩、及びアミニウム塩などを挙げることができる。これらの例は、例えば、特開平2-300288号、同3-224793号、あるいは同4-146189号等の各公報に記載されている。退色防止剤を使用する場合には、その使用量は

、色素の量に対して、通常 0. 1 ~ 5 0 重量%の範囲であり、好ましくは、0. 5 ~ 4 5 重量%の範囲、更に好ましくは、3 ~ 4 0 重量%の範囲、特に 5 ~ 2 5 重量%の範囲である。

【0 0 2 1】

結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素 1 0 0 重量部に対して 0. 2 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量部、更に好ましくは 1 ~ 5 重量部である。このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は一般に 0. 0 1 ~ 1 0 重量%の範囲にあり、好ましくは 0. 1 ~ 5 重量%の範囲にある。

【0 0 2 2】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素記録層は単層でも重層でもよい。

【0 0 2 3】

本発明に係る色素記録層のグループ内の厚みは、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの 4 0 % ~ 9 0 % の範囲内にあるように調整されている。図 1 は、DVD-R の反射率と色素記録層の光路長との関係の一例を示す図である。図 1 において、反射率は、一つの好適な処方に従い、色素記録層の厚みを種々変えて得られた DVD-R について、波長 6 3 5 nm のレーザ光で測定したときの反射率を示す。光路長は色素記録層の光透過距離と絶対屈折率との積で表される。絶対屈折率は、用いる色素により決まる。図 1 は、得られた種々の厚みの色素記録層を持つ DVD

-Rにおいて、測定した反射率と測定した光路長とをプロットして得ることができる。

【0024】

図1に示されるように、色素記録層のプレグループ内の厚みを0nmから増加させていく（即ち、光路長を増加させる）につれて反射率は変化し、複数の極小値が現れる。図1には、極小値として、 R_{min1} と R_{min2} とが表示されている。本発明に従う光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値とは、 R_{min1} を意味する。従って極小値 R_{min1} に対応する光路長からその時の色素記録層のグループ内の厚みを得ることができる。本発明においては、色素記録層のグループ内の厚みは、この厚みの40%～90%の範囲内にあるように調整されている。即ち、本発明の色素記録層のグループ内の厚みは図1の斜線で示される範囲内にある。色素記録層のグループ内の厚みをこの範囲に設定することで良好なジッターを得ることができる。又、この範囲では比較的高い値の反射率を維持することができる。本発明においては、色素記録層のプレグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%～75%（更に好ましくは、45%～70%、特に好ましくは、50%～70%）の範囲内にあるように調整することが好ましい。本発明で規定する色素記録層のグループ内の厚みは、具体的には、55～95nm（更に好ましくは、60～95nm、特に好ましくは、65～93nm）の範囲にあることが好ましい。

【0025】

光ディスクの極小値に対応する色素記録層の光路長、及び色素記録層の光路長と層厚との関係は、光ディスクの基板、色素記録層、あるいは反射層を形成する材料の種類、厚みなどの形状、形成条件、あるいはまた記録あるいは再生時に用いられるレーザ光の波長などにより変わるため、色素記録層の層厚を一義的に決定することは困難であるが、好適な処方例を参考にして最適な色素記録層の層厚を決定することができる。

【0026】

上記記録層の上に、特に情報の再生時における反射率の向上の目的で、反射層

が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には10～800nmの範囲にあり、好ましくは20～500nmの範囲、更に好ましくは50～300nmの範囲である。

【0027】

反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられていてもよい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

【0028】

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を反射層上及び／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の

層厚は一般には 0. 1 ~ 1 0 0 μ m の範囲にある。

【0 0 2 9】

以上の工程により、基板上に記録層、及び反射層、そして所望により保護層を設けた積層体を作製することができる。そして得られた二枚の積層体を各々の記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせるることにより、二つの記録層を持つ DVD-R 型の光情報記録媒体を製造することができる。また得られた積層体と、該積層体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせるることにより、片側のみに記録層を持つ DVD-R 型の光情報記録媒体を製造することができる。接着には、前記保護層の形成に用いた UV 硬化性樹脂を用いてもよいし、あるいは合成接着剤を用いてもよい。あるいはまた両面テープなどを用いて行ってもよい。接着剤層は、通常は 0. 1 ~ 1 0 0 μ m (好ましくは、5 ~ 8 0 μ m) の範囲の厚みで設けられる。尚、いずれの態様の DVD-R 型の光情報記録媒体においてもその全体の厚みは、1. 2 \pm 0. 2 mm となるように調製することが好ましい。

【0 0 3 0】

光情報記録媒体に記録した情報をタイトルや図柄を用いて表示しておくことは管理上便利である。そのためには、媒体の表面(記録再生用のレーザ光が照射される側とは反対側の表面)がそのような表示をするのに適した表面であることが必要になる。近年、インクジェットプリンタによる印字法が一般に利用されている。インクジェットプリンタを用いて光情報記録媒体の表面に印字を施す場合には、インクは水性であるために、媒体の表面は親水性であることが必要になる。しかし、光情報記録媒体の表面は通常疎水性である。このため、光情報記録媒体の表面を水性インクが定着し易いように親水性の表面に改良することが必要になる。このような親水性の印刷面(親水性表面層)を持つ光情報記録媒体については、例えば、特開平 7 - 1 6 9 7 0 0 号、同 1 0 - 1 6 2 4 3 8 号などの各公報に種々提案されている。本発明の光情報記録媒体についても親水性表面層を設けることができる。そして、親水性樹脂表面層を設ける場合、該表面層は、紫外線硬化性樹脂(バインダ)中にタンパク質粒子などの親水性有機高分子からなる粒子を分散させた層として構成することが有利である。

【0031】

親水性の表面層の下層（保護層など）は通常透明であるため、表面層には、反射層の金属による光沢が現れる。親水性の表面層に印刷を施した場合には、この金属光沢に妨げられて印刷画面が不鮮明になったり、印刷の色相がインク本来の色相で印刷できないなどの問題が伴う。このような問題に対しては、金属光沢を遮蔽することが有効である。金属光沢を遮蔽する方法としては、例えば、親水性表面層に白色、有色の各種の無機顔料や有機顔料を含有させる方法や、親水性表面層の下面に紫外線硬化性樹脂などのバインダ中に上記顔料を分散させた光遮蔽層を別に設ける方法などが知られており、本発明の光情報記録媒体についてもこれらの方法を利用することができる。

【0032】

上記のような親水性表面層には黴の発生を防止するために、防黴剤を含有させてもよい。防黴剤は特に制限はなく、例えば、特開平 3 - 7 3 4 2 9 号公報、あるいは特開平 1 0 - 1 6 2 4 3 8 号公報に記載のものを使用することができる。代表的な防黴剤の例としては、ベンズイミダゾール系化合物を挙げることができる。防黴剤を使用する場合、その使用量は、通常層 1 グラム当たり 0. 2 ~ 2. 0 ミリグラムの範囲の量である。

【0033】

本発明の DVD-R を用いた情報の記録再生方法は、例えば、次のように実施される。DVD-R を所定の定線速度（CD フォーマットの場合は 1. 2 ~ 1. 4 m / 秒）または所定の定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用のレーザー光を光学系を通して集光し、照射する。レーザー光の照射により、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化が生じてその光学特性を変えることにより、情報が記録される。記録光としては、可視域のレーザー光、通常 6 0 0 nm ~ 7 0 0 nm（好ましくは 6 2 0 ~ 6 8 0 nm、更に好ましくは、6 3 0 ~ 6 6 0 nm）の範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。また記録光は、NA が 0. 5 5 ~ 0. 7 の光学系を通して集光されることが好ましい。最小記録ピット長は、通常 0. 0 5 ~ 0. 7 μ m（好ましくは、0. 1 ~ 0. 6 μ m、更に好ましくは、

0.2～0.4 μm) の範囲である。上記のように記録された情報の再生は、DVD-Rを所定の定線速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。本発明のDVD-Rは、通常のCDフォーマットの場合の1倍速はもとより、それ以上の高速での記録再生も可能である。

【0034】

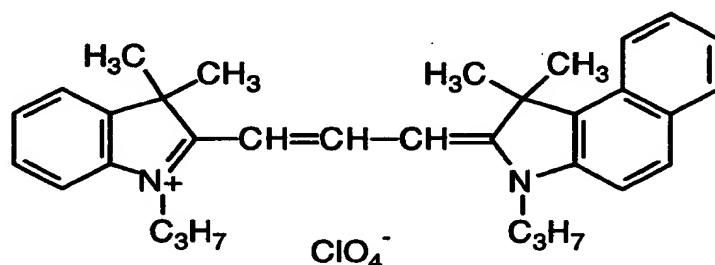
【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を記載する。

【実施例1】

【0035】

【化1】



【0036】

上記式で示されるシアニン色素を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-ブロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を調製した。このシアニン色素の複素屈折率は、 $n=2.2$ 、 $k=0.05$ である。

この塗布液を、表面にスパイラル状にプレグループ（トラックピッチ：0.74 μm 、プレグループ幅：0.3 μm 、プレグループ深さ：0.15 μm ）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120 mm、厚さ：0.6 mm、樹脂商品名：パンライトAD5503、帝人（株）製）のそのプレグループ面に、最初300 rpmで塗りつけ、その後回転数を2000 rpmまで上げ、スピコート法により塗布し、乾燥して色素記録層を形成した。

【0037】

次いで、記録層上にAgをDCマグネトロンスパッタ装置を用いてスパッタして、厚さ約100nmのAgからなる反射層を形成した。更に反射層上に、UV硬化性樹脂（商品名：SD318、大日本インキ化学工業（株）製）を回転数を50rpm～4000rpmまで変化させながらスピコート法により塗布した。塗布後、その上から高圧水銀灯により紫外線を照射して、硬化させ、層厚8μmの保護層を形成した。このようにして基板上に、色素記録層、反射層及び保護層が順に設けられた積層体を得た。

【0038】

別に、ポリカーボネート製の円盤状保護基板（直径：120mm、厚さ：0.6mm）を用意した。

上記で得た積層体の保護層の表面及び上記ポリカーボネート製の円盤状保護基板表面のそれぞれに、遅効性UV硬化性樹脂（商品名：SK7000、ソニーケミカル株（製））を接着後の厚さが約10μmとなるようにスクリーン印刷により塗布した。そして塗布面に紫外線を照射し、速やかに上記積層体と円盤状保護基板を記録層が内側となるように接着して接着剤層を形成した。

上記製造方法において、色素記録層形成用の塗布液中の上記シアニン色素の濃度を変化させて種々の層厚からなる色素記録層を有するDVD-R型の光ディスクを製造した。得られた複数のDVD-R型の光ディスクについて、それらの反射率（測定波長：635nm）と光路長とを測定し、図1に示すグラフを得た。

【0039】

図1のグラフから、最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値（極小値の最大のもの）である R_{min1} に対応する光路長 P_4 （286nm）となる厚みの69%の厚みの光路長 P_1 （198nm）を求め、光路長 P_1 に相当する層厚（グループ内の厚み：90nm）の記録層を有する本発明に従うDVD-R型の光ディスクを、上記方法における色素記録層の塗布液（2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール100ccにシアニン色素0.9gを溶解した塗布液）の色素の濃度を0.9%にすることにより製造した。

【0040】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、図 1 のグラフから、最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値である R_{min1} に対応する光路長 P_4 (286 nm) となる厚みの 54% の厚みの光路長 P_2 (154 nm) を求め、光路長 P_2 に相当する層厚 (グループ内の厚み: 70 nm) の記録層を有する本発明に従う DVD-R 型の光ディスクを、上記方法における色素記録層の塗布液の色素の濃度を 0.7% にすることにより製造した。

【0041】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、図 1 のグラフから、最も薄い層厚側に現れる反射率の極大値である R_{max1} に対応する光路長 P_3 (374 nm) を求め、光路長 P_3 に相当する層厚 (グループ内の厚み: 170 nm) の記録層を有する比較用の DVD-R 型の光ディスクを、上記方法における色素記録層の塗布液の色素の濃度を 1.7% にすることにより製造した。

【0042】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、図 1 のグラフから、最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値である R_{min1} に対応する光路長 P_4 (286 nm) を求め、光路長 P_4 に相当する層厚 (グループ内の厚み: 130 nm) の記録層を有する比較用の DVD-R 型の光ディスクを、上記方法における色素記録層の塗布液の色素の濃度を 1.3% にすることにより製造した。

【0043】

〔比較例 3〕

実施例 1 において、図 1 のグラフから、最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値である R_{min1} に対応する光路長 P_4 (286 nm) となる厚みの 39% の厚みの光路長 P_5 (110 nm) を求め、光路長 P_5 に相当する層厚 (グループ内の厚み: 50 nm) の記録層を有する比較用の DVD-R 型の光ディスクを、上記方法における色素記録層の塗布液の色素の濃度を 0.5% にすることにより製造した。

【0044】

〔光ディスクとしての評価〕

(1) 上記の実施例及び比較例のDVD-R型の光ディスクに、DDU1000 (パルステック社製) 評価機を用いてレーザ光の波長635nm (NA0.6にピックアップ)、定線速度3.8m/sで、8~16変調信号を記録パワー9mWで記録した(最短ピット長: 0.4μm)。その後、記録用レーザ光と同じ波長のレーザ光を用いて0.5mWのレーザパワーで信号を再生し、反射率及びジッターを測定した。反射率は、グループトラッキングをかけたときの戻り光強度を測定して得られた値と既知反射率のサンプルの値とを比較し、百分率で求めた。

【0045】

(2) 比較例1のDVD-R型の光ディスクに、定線速度を7.0m/sに変更し、上記と同様にして変調信号を記録し(記録密度は1/2)、その後、同様にして再生し、ジッターを測定した。

得られた評価結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

表1

		評 価 結 果	
	グループ内の色素 記録層の層厚 (nm)	反射率 (%)	3Tボトム ジッター (nm)
実施例 1	90	60	9.1
実施例 2	70	66	9.2
比較例 1 (1)	170	58	11.8
	(2) 170	58	10.1
比較例 2	130	50	10.9

比較例 3

5 0

7 1

1 1 . 2

注 1) 比較例 1 の (2) は、比較例 1 の (1) に対して半分の記録密度で記録したときの評価を示す。

【0 0 4 7】

表 1 の結果から、光ディスクの反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの 4 0 % ~ 9 0 % の範囲の厚みとなるように調整された色素記録層のグループ内の厚みを有する本発明に従う DVD-R 型の光ディスク（実施例 1 及び 2）の場合には、高い反射率を維持したまま、低いジッター値が得られることがわかる。

【0 0 4 8】

一方、色素記録層のグループ内の厚みを、光ディスクの反射率曲線において最も薄層厚側に現れる反射率の極大値（極大値の最大のもの）に対応する光路長に相当する厚みとなるように調整した比較例 1 の光ディスクの場合や、光ディスクの反射率曲線において最も薄層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長に相当する厚みとなるように調整した比較例 2 の光ディスクの場合には、反射率が低く、かつジッター値が上昇することがわかる。比較例 1 の光ディスクに対して、高密度で記録した場合（1）とその半分の記録密度で記録した場合（2）とを比較すると、明らかに高密度で記録した場合の方がジッターの低下が大きくなることがわかる。比較例 3 に示すように色素記録層のグループ内の厚みを極端に薄くした光ディスクの場合には、反射層の影響により、高い反射率を示すが、ジッター値は上昇することがわかる。尚、比較例 3 の光ディスクの場合には、感度も十分でないことが確認された。

【0 0 4 9】

【発明の効果】

本発明に従い、特定の範囲の厚みとなるように色素記録層のグループ内の厚みを調整することで、比較的高い反射率を維持させたまま、ジッター値を低減させることができる。従って、エラーの発生が少なく、高記録密度用として更に適した性能を有する DVD-R 型の光情報記録媒体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

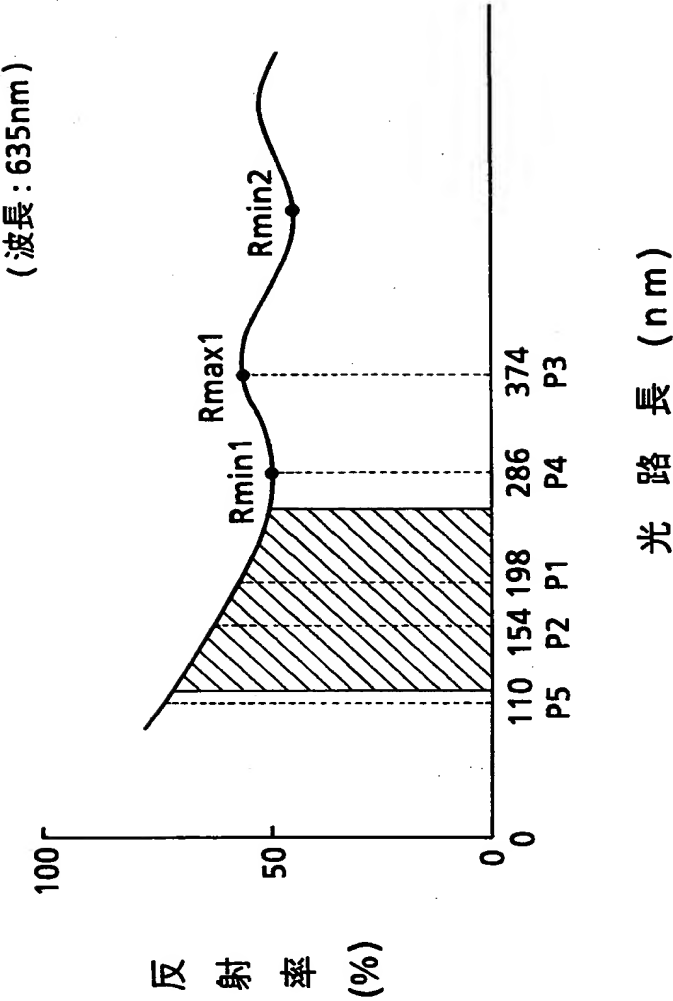
【図 1】

DVD-Rの反射率曲線（反射率と色素記録層の光路長との関係）の一例を示す図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的高い反射率を維持したまま、ジッター値を低下させてエラーの発生が少ないDVD-R型の光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 螺旋状のプレグループが形成された透明な円盤状基板の上に、レーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層及びこの上に反射層を有するDVD-R型の光情報記録媒体において、該色素記録層のグループ内の厚みが、光情報記録媒体の反射率曲線において最も薄い層厚側に現れる反射率の極小値に対応する光路長となる厚みの40%～90%の範囲内にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社